

204-292

AU 112 47311

JA 0134792
NOV 1973

F3

ORIGINAL

10503B/06	E36 J03	KOGY 14.07.75 E(3) - A1 J(3-B)	125
IND RES INST OF JAPAN (TOKF) 14.07.75-JA-085976 (23.11.78) C25b.01/04		*JS 3134-792	
Hydrogen generation appls. - comprising tubular, palladium alloy anode and cathode in an electrolytic bath for electrolysis of water			
Full Patentees: Ind. Res. Inst. of Japan; Tokyo Kogaku Seiki KK.			
Appls. for producing highly pure hydrogen at any pressure, and of any amt., at any place by electrolysing water is claimed. The device comprises a tubular cathode with an exit for H ₂ at one end, and a tubular anode with an entrance for H ₂ , at one end, and an exit for excess H ₂ , at the other end, placed in an electrolytic bath. Both the anode and the cathode are made of a Pd-alloy contg. Pd as its main component.			
When water is electrolysed in this appls. an excess of ordinary H ₂ w.r.t. H ₂ produced cathode is introduced from the entrance for H ₂ , and reacted with O ₂ which is produced from the water. The excess H ₂ is then let out through the exit for excess H ₂ .			
The amt. of the H ₂ produced can be automatically controlled by the electric current for electrolysis. (50055)			

153134792

bath electrodes
are of Pd

COPY

・9日本国特許庁

特許出願公開

公開特許公報

昭53-134792

51Int.Cl.
C 25 B 1/01

識別記号

52日本分類
14 C 11
11 C 2

序内整理番号
7059-41
7059-40

13公開 昭和53年(1978)11月24日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

特超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

三鷹市北野2-5-7

21特願 昭50-85976

22出願 昭50(1975)7月14日 同人 東京都科学機械株式会社

23発明者 田村孝義

東京都大田区久が原4の3の10

三鷹市北野2-5-7

24出願人 田村孝義 代理人 弁理士 砂川五郎 外1名

25明細書

压水素の発生装置。

3.発明の概要を説明

本発明は水を噴射することにより、任意の場所で任意の圧力、かつどの量の超純度水素ガスを生成せしめる方法及び発生装置に関するもの。

高純度水素ガス、ガスクロマトグラフィーにおけるキャリヤーガスとして、超高純度水素ガスとして用意の広い水素気体の量及び水素イオンはおなじの水素酸、及び水酸化水素を混合する方法において不活性ガスに混じるための水素ガスとして広範な用途を有している。

また、このような用途に使用する少容量の高純度水素ガスとしては主として油窓の発光法によつて得られるなど不純のガスを吸収する水素ガスを鋼管封管器にて密封し、使用に際して任のガスを充てて封存して使用する方法によつて得られるものが用いられている。しかし乍らその純度は10×スリーナイン程度であり、この程度は使用目的によつてはなかなか満足すべきものではなかつた。

1.発明の名称

超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

2.特許請求の範囲

(1) バラジウム金属性を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状陽極と、バラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陰極との対極を使用して水を噴射し、その陰極側で発生した水素の量より常に過剰の水素を前記水素導入口から導入し、過剰の水素を水素放出口から放すことを特徴とする超高純度加圧水素の発生方法。

(2) バラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状陽極と、バラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陰極との対極間に設置されていらことを特徴とする超高純度加

その上での容器は重くて、大きい容器を切掛か
わげならないという欠点があるばかりでなく、
不規の水素ガス漏れによる爆発の危険も避けられなかつ。

使用場所でその部屋の水を溶解する方法は水に
溶解している液が、空気、液体質等が水素ガス
中に混入しているから上述使用目的に適した高
純度の水素を用ひるためには適しない(以下通常
水素ガスと略称)。

更に、バラジウム合金膜が高純度水素ガス
のみを選択的に通過させ、他の実験物質はほとんど
完全に通過させることのないという特徴を
利用して、従来公知の方法で用られるなるほど不規
物を含有する水素ガスを高純度で加圧(通常
5~10気圧)した後、この気を通過させる方法
も確実されている。この方法によればなるほど
超高純度分析法でも不規物を残めしれないほど
高純度の水素ガス(ファイブナイン以上)を安
易に操作で得ることができるが、困難として使
用する通常水素ガス系の圧力より高い圧力の純

(3)

自にもどされた水素は開口部表面全体から管外に
漏れし、その間に電解により発生した酸素と反
応して水に溶かるから、水の沸点よりわずかに高
いかつ高純度の電解水(通常水)を添加するとい
う操作を免強する必要がない。

しかしながら、この方法は水素ガスが内蔵されるととのない船底導管やクロットグラフ分析
にしか適用できない。即ち水素ガスを内蔵する
場合例えば、水素貯槽缶等に使用するための水
素瓶として水素ガスを使用する場合には、瓶底
より発生し内蔵された水素を除いて、水を補
充しなければならず、しかもその操作を時々
細々調整しなければならないのである。ところで
船舶の導管への水の漏れには爆発の危険が
あるのみならず風管の水を水素ガスの使用量に
応じて自動的に注入することを可能ならしめる
ような特殊ポンプが必要となる。しかし乍ら、
このような特殊ポンプは現在、未だ開発されて
いない。又つて、水素貯槽缶の別途へとの方
法が通用は認可せぬこととも全く矛盾していない

特開昭53-134792(2)
ガス系を生成させるととは出来ない。それ故に
常温水素を生成するための装置を必要とするか
ら、装置が全体として大型化するばかりでなく、
その部屋の水素の使用量を測定調節することが
出来てあり、また爆発の危険も軽減できない。

最近、ラエイ・イー・ラブロック
(J. E. Loveclock)等は、バラジウム金膜を
主成分とする一端を閉じた管状管と一端を開
じたバラジウム合金製管状管とを複数として
使用し、苛性カリ及び氷酸化リチウム等に少許
の水を混入した液を導管とした基盤の導管浴
(160~250°C)を使用して水を溶解し、管状
管の内端に吸着された水素ガスを熱処理温度
クロットグラフ分析用のキャリヤーガスとして
使用したのち使用後の水素ガスを外方に放出す
ることなしに前記管状管特に導く方法を提案し
ている(Anal. Chem., 42卷9号, 1970年8月,
969頁参照)。この方法では、導管直後に比
例した量の高純度ガスが得られる。そして細

(4)

力である。

本発明者はこうして水素を消炎しながら簡単に
かつ安全に超高純度加圧水素を発生せしめうる
方法を研究すべく種々研究を重ねた結果、その
結果の水素ガスの消炎性に応じて、それより過
剰の水素ガスをバラジウム管と用いる導管浴
の温度に導入し、過剰分を室外に放出せら
うことにより、簡単かつ安全に、コンパクトな装置
で超高純度加圧水素を発生させることができ。
しかも燃焼装置を削除するだけで、通常の水
素管を自動的に発生せしめうることを見い出
た。

即ち、本発明の水素発生装置は、バラジウム
管を主成分として水素管の口を有する管
状管と、バラジウム管を主成分とし、一端
が水素管入り、他端に通常水素管の口を有する
管状管とが導管浴内に設置されていることを
特徴とする。

本発明方法は、この水素発生装置を用いて
水素を発生し、当該導管内の水素を発生せしめうる

(5)

本件で最初に発生した水素の量より過剰の
水素の水素を別の炉内から本発明による水素
充満の水素導入口へ導入し、それと発生した
水素と併せしめて水に変へたのち過剰の水素
は水素導出口から放出する構成するとそれが
ことである。

水素導入口から導入する過剰水素ガスは、自
由な形に充満された石炭の水素ガスでもよいが、
石墨石墨の使用を避けたい場合には、常圧常圧
での水素の導入法で発生させたお灰植物を有す
る水素を使用する。即ち、導入される水素ガ
スは、水素導入口、水素導入口の後
を除く以下はどの場合のものか。即ち水素、
過剰水素の導入を含まなければよい。実験結果に
より、水素、過剰水素、水素ガス、不活性ガス、
水、少許の酸性質等、通常の水素導出で発生す
る水素に混在する不純物は何ら本発明の発生す
る過剰水素に有害な影響を及ぼすことがない。
また、水素の圧力も過剰常圧で充分である。
そして導入される水素ガス量は、常により先

(7)

水素導入口を有する。この場合は上及び下の2種、
右端8に付され、左端9を溝した管路
715に接続される。管路9はヒーター14によって、
希望の加熱度に加熱される。

左側面2の水素導入口5に過剰の水素ガス
を導入すると、その一部は缶内管材中を循環し
て、その全表面から管外に逃出し、その表面に
化して水素と化して水になるので管中の
水を充満一貫で保持することができる。従つ
て他の方法により水を潤滑する必要が全くない
からねが高圧であれどもかかわらず、破裂の危
険全くない。その上、発生させた水素ガスだけ
を用いた場合の割合で自由に調節できるので、正
常にや荷重センサの補助的な長所を必要とし
ないからに因る事で小発電とわかることが可
能である。また、水素ガスを加圧下においては用
能率もそのままで用できる。即ち水素ガス
15cc、内圧0.15kg/cm²のパラジウムを使
用する場合、内圧10kg/cm²で、の圧縮も可能で
ある。

(9)

特開昭53-134792(3)
飛行機等の金属を水に定まるのに充分な量、
即ち、過剰より発生した水素の量より数分過剰
な量でなければならない。

本発明の水素発生器に使用する装置は、バラ
ジウムを、例えばパラジウム25%と銀又は金
25%の合金から成る組成であり、電極間に
1.2V又はそれ以上正列に設置することが出来る。
電極としては、銀又はアルカリ、例えば水銀化
カリウム67.5%、水銀化リチウム10.0%及び水
22.5%より成る鉱物を使用する。電極は
160～250℃の温度で実験する。

本発明方法によれば、超高純度水素ガスが
アラディーの正列に發して発生する。

次に、前項について本発明を詳述する。

第1段及び第2段において、パラジウム金屬
を主成分とする管状焰爐1は、その一端が絶縁
されており、他端は、周囲純度水素使用装置
に水素を供給するための水素導出口6を有する。
パラジウム金屬を主成分とする管状焰爐2は、
その一端に過剰水素導入口5、他端に周囲水素

(8)

水素導入口より導入される過剰の水素のうち、
その水素及び不純物は、周囲水素導出口6か
ら蒸氣に放散され操作が困難か、又は水素分が
多いときは、直接燃えさせて燃焼化すると可
能である。

水素導入口5に導入する過剰水素は、第2段
に示したように、自重毎10及び11並びにそれ
より少く(5～8kg水銀化ナトリウム水溶液)によ
り成る油又は脂肪酸を採用して発生させられる。
既に示す。ここで発生した過剰の水素を
水素導入口5より、パラジウム管爐2の水素導
入口5に導入しながら、管爐2内の管路2
がなる。この場合に、此管の導管内には水
素は0を述べ。此時の流量計(未示す)によ
り、日目的に過剰水素の少額としての水の供給
を行なう。こうして技術的条件下に、本発明
の発生器によって常に過剰の過剰水素が得
られる。そのために正規の圧縮機も用する必
要がないので、装置は全くとしても活めてコン
パクトなものとすることによってその特長の是

(10)

特開昭53-134792(4)

次に、実験例に基づいて本発明を詳述するが、

本発明はこれに供述されるものではない。

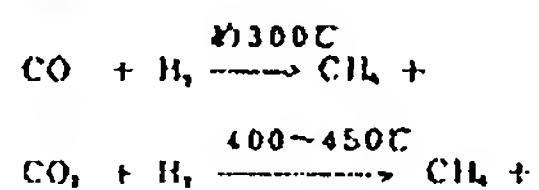
実験例1

ペテジウム75%及び銀25%より成り、一端が
封緘されている外径1.5mm、内径1.2mm、長さ
30mmの管を陰極として用意され、材料、
内外径が陰極と同一で全長60mmのU字形管を用
いた。KOH 6.25%、LiOH 10.0%及び水
22.5%より成る電解液を入れたボリ四亜化エチ
レン製電解槽に、陰極と陽極との距離を2~3
mmの間隔で、ボリ四亜化エチレン製蓋に貯蔵し
て、設置した。

このように構成した水素発生器を外部のヒー
ターで加熱して約200℃に保持した。陽極の水
素導入口より、耐圧容器に充満された市販の水
素を50ml/分の割合で導入し、その陰極ガス
及不純物の影響を調べるために純水、酸素、空
気及び炭酸ガス等を1~10ml導入して実験を行
なつた。電解液流量1mAで実験を行なつたところ、室温からの7ml/分の割合で水素が発生し

川道用への付与も容易である。

本発明方法によれば、電解液流量を調節する
だけで、均一溶液水素の量を調節できるので、
均一溶液水素の自動調節とは無関係に自由自在に他の
所で水素ガス流量との時間的変化が大きい場合
でも常に満足に利用できる。その一例として、約
20ml/h水素流量イオング除去器を用いたガスクロマ
トグラフ装置に連絡する場合を示した。本発明
方法により発生させた超濃度均一水素は、水
素導出口より水素ヘッダー16を経て、サンプ
ラー17に通られ、分析試料と共に分離カラム18
に導かれる。そして水素ガイオング除去器の
前に逆元検出器カラム19を配置しておくと、以
下の水素炎イオング除去器では測定できなかつた
COやCO₂が下記の式によりCH₄に還元されて、
測定可能となる。



(11)

（実験部間に接続化せらる）。これらで水素
が均一溶液であり、半導体管による測定によ
ると、水分率の含有率は百万分の一以下であつ
た。約500ml/h、約2の電解液流量（最大1A）
で操作したりにも、電極一対あたりの水素流量の上
下に変化は認められなかつた。

1.1.6. 水素の簡単な説明

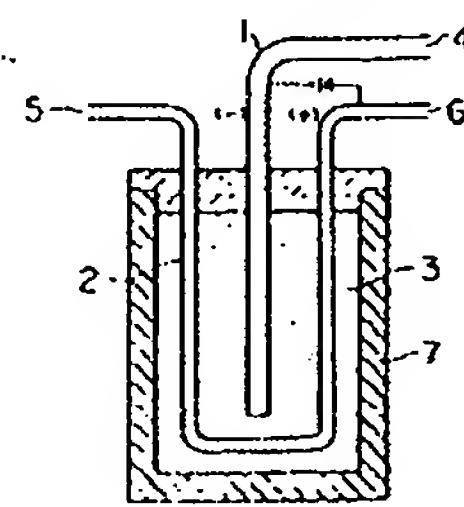
図11は、本発明の水素発生器の一実例を
示すが、図2は、本発明の水素発生器を
水素の水素水の及びガスクロマトグラフと結合
する配管図を示す略手稿図である。

- | | |
|---------------|--------------|
| 1...管状陰極 | 2...管状陽極 |
| 3...12...耐圧容器 | 4...水素導出口 |
| 5...水素導入口 | 6...油過水おどりの口 |
| 7...13...電解槽 | 16...水素ヘッダー |
| 17...サンプラー | 18...分離カラム |

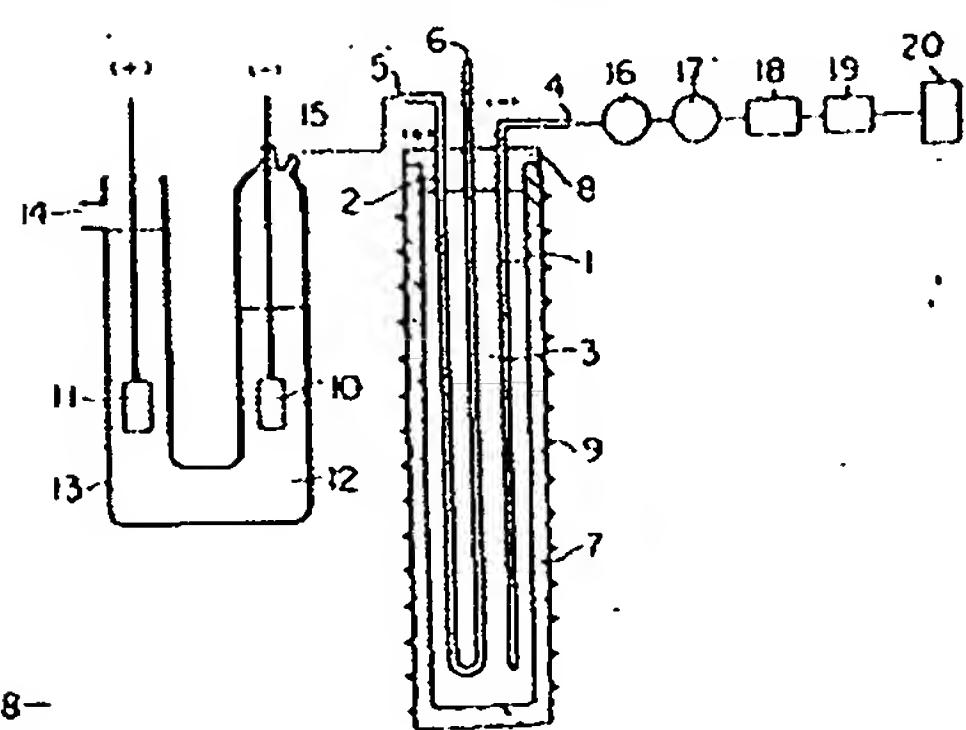
代序　井澤士　沙川五郎
(150-12)

(12)

第1図



第2図



(13)

手 写 申 正 書

昭和53年8月 7日

井関昭53-134792

1. 事件の発生 8月5日午前8時頃(53-134792)

2. 発生の原因

油圧機械の運転による発生原因及び発生状況

3. 調査をする者

井関との關係：会社員

住所 東京都三鷹市北野2-3-2

氏名 田 間 実

4. 代理人

店名 東京都立川市立川2-2-37-417

電話 (402) 7088

店名 片山土(6334) 田 五

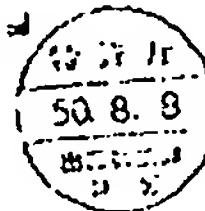
片山土(6403) 田 成

5. 調査結果の日付

日 先

6. 調査の対象

井関の発生の原因を説明する



ノック、火炎ガスの騒音がビーカーが記録され、不均一ピークは認められかからず。

初期の不均一火炎、過剰火炎度のかられゆるを、心配感させた。】

2. 調査の内容

1) 井関は3段目行と2行との間に下部の燃焼室を挿入する。

3. 実験方法

実験例1と同じ水素発生器を使用して、油2kgを供給したうえに井関の燃焼槽及びガスクロマトグラフ装置には合した。油層の量は約1.3kgは、5% H₂O₂水溶液を燃焼槽として使用し、日本は場を攻撃した。

過渡の実験まで、燃焼度成5%で燃焼を行ない、不均一火炎ガス約3.5g/minを発生させ、水素導入口より、バクシタム合金封締板2kgを挿入した。

燃焼槽内の電極は、電極電極5%で燃焼し、油層燃度火炎約2.5g/minを発生させた。この水素ガスをヤヤリヤガスとして、既往の一酸化炭素及びノン燃を含む空気を分析装置とし、分離カラムとして長さ1mの活性炭を充填した分離カラムを用いて、ガスクロマトグラフィーを行なつたところ、一酸化炭素：

-2-